

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08319597 A**

(43) Date of publication of application: **03.12.96**

(51) Int. Cl

**C25D 5/18**

(21) Application number: **07124803**

(71) Applicant: **TOTOKU ELECTRIC CO LTD**

(22) Date of filing: **24.05.95**

(72) Inventor: **YOSHIMURA SHUNICHI**

**(54) FILM FORMING METHOD BY ELECTROLYSIS**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To produce a thin film composed of charge transfer rate-determining element and excellent in smoothness.

element such as nickel, iron, cobalt is produced without hydrogen mark. And the production cost is reduced since a low concn. solution is used. Particularly the method is useful for the production of an IC reed frame, a magnetic head, the core of a coil.

**COPYRIGHT:** (C)1996,JPO

**CONSTITUTION:** Pulse plating is executed by following conditions. A  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.1mol/l)  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (0.5mol/l) electrolyte containing Ni is used as the electrolyte. The hydrogen ion concn. of the electrolyte is pH4 and the temp. is 25°C. Where, L means  $1000\text{cm}^3$ . The pulse potential  $\text{Thigh}$  is controlled to -2500mV. An impressing time  $\text{Thigh}$  is controlled to  $100\mu\text{s}$  and the ratio ( $r$ ) ( $=\text{Tlow}/\text{Thigh}$ ) of the pulse potential impressing time is controlled to 1. The electrodeposition is executed until the thickness of an electrodeposition film reaches 50nm. As a result, the thin film of the charge transfer rate-determining

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-319597

(43)公開日 平成8年(1996)12月3日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 25 D 5/18

識別記号

府内整理番号

F I

C 25 D 5/18

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全13頁)

(21)出願番号 特願平7-124803

(22)出願日 平成7年(1995)5月24日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成6年12月1日  
社団法人表面技術協会発行の「表面技術V o l . 45 N  
o. 12」に発表

(71)出願人 000003414

東京特殊電線株式会社

東京都新宿区大久保1丁目3番21号

(72)発明者 吉村 俊一

長野県上田市大字大屋300番地 東京特殊  
電線株式会社上田工場内

(74)代理人 弁理士 有近 紳志郎

(54)【発明の名称】 電解による成膜方法

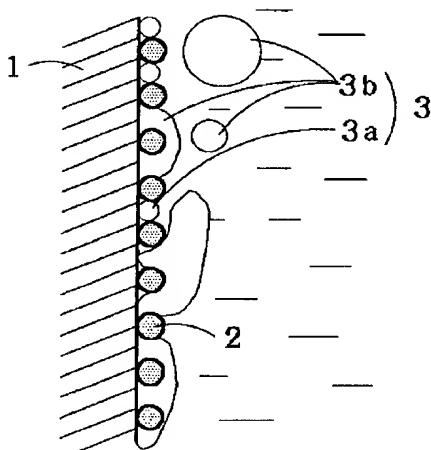
(57)【要約】

【目的】 電荷移動律速元素の平滑性に優れた薄膜を製造する。

【構成】 次の条件でパルスメッキを行なう。電解液には、電荷移動律速元素であるNiを含むNiSO<sub>4</sub>・6H<sub>2</sub>O (0.1 mol/L) H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (0.5 mol/L) 電解液を使用した。この電解液の水素イオン濃度はpH 4であり、温度は25°Cである。なお、Lは1000 cm<sup>3</sup>を表わす。パルス電位E<sub>high</sub>は-2500 mVとした。また、印加時間T<sub>high</sub>は100 μsとし、パルス電位印加時間比r (=T<sub>low</sub>/T<sub>high</sub>) = 1とした。電析は、電析膜の膜厚が50 nmになるまで行なった。

【効果】 ニッケル、鉄、コバルトなどの電荷移動律速元素の薄膜を水素痕なく製造することが出来る。また、低濃度溶液を使用することができる。生産コストを低減できる。特に、ICリードフレーム、磁気ヘッド、コイルのコアなどの製造に有用である。

(図3)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電析反応での電荷移動過程が律速反応となる元素の膜を電解により得る成膜方法において、参照電極を基準として電位規制した定電位パルス電解法により薄膜を得ることを特徴とする電解による成膜方法。

【請求項2】 請求項1に記載の電解による成膜方法において、パルス電位をEhigh, Elowとし、パルス電位Ehighの印加時間をThigh, パルス電位Elowの印加時間をTlowとしたとき、 $Ehigh = -2500\text{mV}$ 、 $Ehigh - Elow \leq -1000\text{mV}$ とするとと共に、 $Thigh > 10\mu\text{s}$ 、 $Tlow > 0$ とすることを特徴とする電解による成膜方法。

【請求項3】 請求項1または請求項2に記載の電解による成膜方法において、パルス電位をEhigh, Elowとし、パルス電位Ehighの印加時間をThigh, パルス電位Elowの印加時間をTlowとしたとき、 $Ehigh = -2500\text{mV}$ 、 $Ehigh - Elow \leq -1000\text{mV}$ とするとと共に、 $Tlow / Thigh < 10$ 、 $Tlow > 0$ とすることを特徴とする電解による成膜方法。

【請求項4】 請求項1から請求項3のいずれかに記載の電解による成膜方法において、パルス電位をEhigh, Elowとし、 $Ehigh = -2500\text{mV}$ 、 $Ehigh - Elow \leq -1000\text{mV}$ とするとと共に、膜厚を75nm未満とすることを特徴とする電解による成膜方法。

【請求項5】 請求項1から請求項4のいずれかに記載の電解による成膜方法において、パルス電位をEhigh, Elowとし、 $Ehigh = -2500\text{mV}$ 、 $Ehigh - Elow \leq -1000\text{mV}$ とするとと共に、前記元素の電解液中の濃度を0.05mol/Lより大とすることを特徴とする電解による成膜方法。

【請求項6】 請求項1から請求項5のいずれかに記載の電解による成膜方法において、パルス電位をEhigh, Elowとし、パルス電位Ehighの印加時間をThigh, パルス電位Elowの印加時間をTlowとしたとき、 $Thigh > 10\mu\text{s}$ 、 $Tlow > 0$ とするとと共に、前記元素の電解液中の濃度を0.05mol/Lより大とすることを特徴とする電解による成膜方法。

【請求項7】 請求項1から請求項6のいずれかに記載の電解による成膜方法において、パルス電位をEhigh, Elowとし、パルス電位Ehighの印加時間をThigh, パルス電位Elowの印加時間をTlowとしたとき、 $Thigh > 10\mu\text{s}$ 、 $Tlow > 0$ とするとと共に、 $Tlow / Thigh < 10$ とすることを特徴とする電解による成膜方法。

【請求項8】 請求項1から請求項7のいずれかに記載の電解による成膜方法において、パルス電位をEhigh, Elowとし、パルス電位Ehighの印加時間をThigh, パルス電位Elowの印加時間をTlowとし、 $Tlow / Thigh = r$ としたとき、 $Ehigh = -2500\text{mV}$ 、 $Ehigh - Elow \leq -1000\text{mV}$ とするとと共に、 $Thigh / r > 1$

0、 $Tlow > 0$ とすることを特徴とする電解による成膜方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、電解による成膜方法に関し、さらに詳しくは、ニッケル、鉄、コバルトなどの電荷移動律速元素の薄膜を製造することが出来る電解による成膜方法に関する。特に、ICリードフレーム、磁気ヘッド、コイルのコアなどの製造に有用である。

## 10 【0002】

【従来の技術】電解による成膜方法は、スパッタリングなどの他の成膜方法に較べて製造コストが各段に安価になる点で優れている。電解による成膜方法としては、直流電解法とパルス電解法がある。パルス電解法では、電流中断時に電極表面へのイオンの補給が行われ、拡散層が減少し、樹枝状結晶成長や粉末状電着の発生原因となる球状拡散が抑制され、平滑な電析膜を得ることが出来る。しかし、従来のパルス電解法は、錫、銀、カドミウムなどの拡散律速元素の成膜に用いられているが、ニッケル、鉄、コバルトなどの電荷移動律速元素の成膜には実用的には用いられていない。この理由は、電荷移動律速元素では、拡散律速元素のように拡散層が厚くなく、拡散過電圧が大きくないため、パルス電解法の作用が有効に働かないからである。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記の理由から、ニッケル、鉄、コバルトなどの電荷移動律速元素の成膜には、従来、直流電解法が用いられている。しかし、直流電解法により成膜すると、膜面上に水素痕が多数発生し、平滑性が損なわれる問題点がある。そこで、この発明の目的は、電荷移動律速元素の平滑性に優れた薄膜を製造することができる電解による成膜方法を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】第1の観点では、この発明は、電析反応での電荷移動過程が律速反応となる元素の膜を電解により得る成膜方法において、参照電極を基準として電位規制した定電位パルス電解法により薄膜を得ることを特徴とする電解による成膜方法を提供する。

## 40 【0005】

第2の観点では、この発明は、上記構成の電解による成膜方法において、パルス電位をEhigh, Elowとし、パルス電位Ehighの印加時間をThigh, パルス電位Elowの印加時間をTlowとしたとき、 $Ehigh = -2500\text{mV}$ 、 $Ehigh - Elow \leq -1000\text{mV}$ とするとと共に、 $Thigh > 10\mu\text{s}$ 、 $Tlow > 0$ とすることを特徴とする電解による成膜方法を提供する。

## 50 【0006】

第3の観点では、この発明は、上記構成の電解による成膜方法において、パルス電位をEhigh, Elowとし、パルス電位Ehighの印加時間をThigh, パルス電位Elowの印加時間をTlowとしたとき、 $Ehigh =$

$-2500\text{mV}$ 、 $E_{\text{high}} - E_{\text{low}} \leq -1000\text{mV}$ とするとと共に、 $T_{\text{low}} / T_{\text{high}} < 10$ 、 $T_{\text{low}} > 0$ とすることを特徴とする電解による成膜方法を提供する。

【0007】第4の観点では、この発明は、上記構成の電解による成膜方法において、パルス電位を $E_{\text{high}}$ 、 $E_{\text{low}}$ とし、 $E_{\text{high}} = -2500\text{mV}$ 、 $E_{\text{high}} - E_{\text{low}} \leq -1000\text{mV}$ とするとと共に、膜厚を $75\text{nm}$ 未満とすることを特徴とする電解による成膜方法を提供する。

【0008】第5の観点では、この発明は、上記構成の電解による成膜方法において、パルス電位を $E_{\text{high}}$ 、 $E_{\text{low}}$ とし、 $E_{\text{high}} = -2500\text{mV}$ 、 $E_{\text{high}} - E_{\text{low}} \leq -1000\text{mV}$ とするとと共に、前記元素の電解液中の濃度を $0.05\text{mol/L}$ より大とすることを特徴とする電解による成膜方法を提供する。

【0009】第6の観点では、この発明は、上記構成の電解による成膜方法において、パルス電位を $E_{\text{high}}$ 、 $E_{\text{low}}$ とし、パルス電位 $E_{\text{high}}$ の印加時間を $T_{\text{high}}$ 、パルス電位 $E_{\text{low}}$ の印加時間を $T_{\text{low}}$ としたとき、 $T_{\text{high}} > 10\mu\text{s}$ 、 $T_{\text{low}} > 0$ とするとと共に、前記元素の電解液中の濃度を $0.05\text{mol/L}$ より大とすることを特徴とする電解による成膜方法を提供する。

【0010】第7の観点では、この発明は、上記構成の電解による成膜方法において、パルス電位を $E_{\text{high}}$ 、 $E_{\text{low}}$ とし、パルス電位 $E_{\text{high}}$ の印加時間を $T_{\text{high}}$ 、パルス電位 $E_{\text{low}}$ の印加時間を $T_{\text{low}}$ としたとき、 $T_{\text{high}} > 10\mu\text{s}$ 、 $T_{\text{low}} > 0$ とするとと共に、 $T_{\text{low}} / T_{\text{high}} < 10$ とすることを特徴とする電解による成膜方法を提供する。

【0011】第8の観点では、この発明は、上記構成の電解による成膜方法において、パルス電位を $E_{\text{high}}$ 、 $E_{\text{low}}$ とし、パルス電位 $E_{\text{high}}$ の印加時間を $T_{\text{high}}$ 、パルス電位 $E_{\text{low}}$ の印加時間を $T_{\text{low}}$ とし、 $T_{\text{low}} / T_{\text{high}} = r$ としたとき、 $E_{\text{high}} = -2500\text{mV}$ 、 $E_{\text{high}} - E_{\text{low}} \leq -1000\text{mV}$ とするとと共に、 $T_{\text{high}} / r > 10$ 、 $T_{\text{low}} > 0$ とすることを特徴とする電解による成膜方法を提供する。

#### 【0012】

【作用】この発明の発明者は、銳意研究の結果、電荷移動律速元素と水素との結晶核が発生する電位に差があることに着目し、この発明を完成した。すなわち、この発明の電解による成膜方法では、参照電極を基準として電位規制した定電位パルス電解法により、電荷移動律速元素の膜を電析する。上述のように、電荷移動律速元素に対しては、上記パルス電解法の作用は得られない。ところが、図1に示すように、パルス電位を $E_{\text{high}}$ 、 $E_{\text{low}}$ とするとき、 $E_{\text{high}} - E_{\text{low}}$ を電位規制し、パルス $E_{\text{high}}$ では電荷移動律速元素および水素の結晶核が発生し、パルス電圧 $E_{\text{low}}$ では水素の結晶核のみが発生するようになる。すると、パルス $E_{\text{high}}$ の印加時間 $T_{\text{high}}$ では、図2に示すように、カソード電極1の表面には、電荷移

動律速元素2および微細な気泡3aの水素3が同時に析出する。次に、パルス $E_{\text{low}}$ の印加時間 $T_{\text{low}}$ では、図3に示すように、カソード電極1の表面には、比較的大きな気泡3bの水素3のみが発生する。このとき、先に析出していた微細な気泡3aが比較的大きな気泡3bに吸着し、大きな気泡に成長する。これにより、大きくなつた気泡3bがカソード電極1の表面から浮力により離脱する。この結果、カソード電極1の表面に水素痕の少ない平滑な電析膜を電析することが出来るようになる。

#### 10 【0013】

【実施例】以下、図に示す実施例によりこの発明をさらに詳細に説明する。なお、これによりこの発明が限定されるものではない。図4は、定電位パルス電解システム100の構成図である。この定電位パルス電解システム100は、電解液10を入れた容器101と、容器101内に配置されたAu製のカソード電極1と、カソード電極1の対極となるPt製のアノード電極102と、参照電極(飽和甘コウ電極: SEC)103と、カソード電極1の電析膜の膜厚を測定するQCM104(水晶振動子マイクロバランス装置: MAXTEX Inc; PM740)と、QCM104に接続された制御部105と、制御部105に接続されたプリンタ106と、パルスを発生するパルスジェネレータ107(北斗電工製: HB-211)と、カソード電流-電位曲線を設定するファンクションジェネレータ108と、このパルス時間( $T_{\text{high}}$ ,  $T_{\text{low}}$ )に基づきパルス電位( $E_{\text{high}}$ ,  $E_{\text{low}}$ )を設定するポテンシオスタット109(北斗電工製: HA-305)と、このポテンシオスタット109に接続された記録部110と、電解時の波形をモニタする電流プローブ111(SONY/TEK30 TRONIX製: TM501, AM503)およびオシロスコープ112(HEWLETT PACKARD製: 54503A)と、このオシロスコープ112に接続されたプロッタ113とから構成される。

#### 30 【0014】【実験条件と実験結果】

【実験1】前記パルス電位 $E_{\text{low}}$ を変化させて、電析膜表面を観測した。

【実験条件】前記電解液10には、電荷移動律速元素である $\text{Ni}^{2+}$ を含む $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ( $0.1\text{mol/L}$ )、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ ( $0.5\text{mol/L}$ )電解液を使用した。この電解液10の水素イオン濃度はpH4であり、温度は $25^\circ\text{C}$ である。前記水素イオン濃度は硫酸により調整した。なお、Lは $1000\text{cm}^3$ を表わす。パルス電位 $E_{\text{high}}$ は $-2500\text{mV}$ とした。これは通常の定電位メソキでは、電位が $-2500\text{mV}$ のときに比較的平滑な電析膜が得られるためである( $-2500\text{mV}$ 以下にしても変化が少ない)。また、印加時間 $T_{\text{high}}$ は $100\mu\text{s}$ とし、パルス電位印加時間比 $r$ ( $= T_{\text{low}} / T_{\text{high}}$ )=1とした。電析は、前記QCM104でモニタしつつ電析膜の膜厚が $50\text{nm}$ になるまで行なった。電析後の50 電析膜表面は、走査型電子顕微鏡(SEM: 日本電子株

式会社, JSM-T100) により観察した。

[実験結果] 図5は、パルス電位E<sub>low</sub>を変化させた場合の電析膜の表面状態の変遷を示すSEM写真である。図5の(a)～(c)に示す場合は、電析膜の表面の水素痕の残存量が減少している。図5の(d)は、比較のための直流電解法の結果である。電析膜の表面に水素痕が表れている。

#### 【0015】[実験2]

前記印加時間T<sub>high</sub>=T<sub>low</sub>=Tを変化させて電析膜表面を観測した。

[実験条件] 印加時間Tを10μs, 100μs, 1000μsとして測定した。前記電解液10は、上記同様の電解液を使用した。パルス電位E<sub>high</sub>は-2500mVとした。パルス電位E<sub>low</sub>は-1000mVとした。電析は、前記QCM104でモニタしつつ電析膜の膜厚が50nmになるまで行なった。電析後の電析膜表面は、走査型電子顕微鏡(SEM:日本電子株式会社, JSM-T100)により観察した。

[実験結果] 図6は、印加時間Tを変化させた場合の電析膜の表面状態の変遷を示すSEM写真である。図6の(a)に示すように、印加時間T=10μsの場合には、細かい水素痕が存在している。これは、印加時間Tが短すぎて水素ガスの気泡が十分成長できなかったためと考えられる。図6の(b) (c)に示すように、印加時間T=100μs以上の場合には、電析膜の表面の水素痕が減少している。

【0016】[実験3] 前記パルス電位印加時間比r(=T<sub>low</sub>/T<sub>high</sub>)を変化させて、電析膜表面を観測した。

[実験条件] パルス電位印加時間比rを0, 1, 1, 10として測定した。電解液10は、実験2と同様の電解液を使用した。また、実験2と同様、パルス電位E<sub>high</sub>は-2500mVとし、パルス電位E<sub>low</sub>は-1000mVとした。電析後の電析膜表面は、走査型電子顕微鏡(SEM:日本電子株式会社, JSM-T100)により観察した。

[実験結果] 図7は、パルス電位印加時間比rを変化させた場合の電析膜の表面状態の変遷を示すSEM写真である。図7の(a) (b)に示す場合は、水素痕の少ない平滑な電析膜が得られている。図7の(c)に示すように、パルス電位印加時間比r=1の場合には、電析膜の表面に水素痕が残存している。

#### [水素痕が少ないデータ]

a, 0.1, 50, -2500, -500, 100, 100, 1, -2000, 100  
 b, 0.1, 50, -2500, -1000, 100, 100, 1, -1500, 100  
 c, 0.1, 50, -2500, -1500, 100, 100, 1, -1000, 100  
 d, 0.1, 50, -2500, -1000, 1000, 1000, 1, -1500, 1000  
 e, 0.1, 50, -2500, -1000, 100, 10, 0.1, -1500, 1000  
 f, 0.1, 10, -2500, -1000, 100, 100, 1, -1500, 100  
 g, 0.1, 25, -2500, -1000, 100, 100, 1, -1500, 100

\*

\* 【0017】[実験4] 電析膜の膜厚を変化させて、当該電析膜表面を観測した。

[実験条件] 電析膜の膜厚を10nm, 25nm, 50nm, 75nm, 100nmとして測定した。電解液10は、実験2と同様の電解液を使用した。また、実験2と同様、パルス電位E<sub>high</sub>は-2500mVとし、パルス電位E<sub>low</sub>は-1000mVとした。また、印加時間T<sub>high</sub>は100μsとし、パルス電位印加時間比r=1とした。電析後の電析膜表面は、走査型電子顕微鏡(SEM:日本電子株式会社, JSM-T100)および走査型トンネル顕微鏡(STM:Digital Instruments NanoscopeII)により観察した。

[実験結果] 図8は、電析膜の膜厚を変化させた場合の電析膜の表面状態の変遷を示すSEM写真である。図8の(a)～(c)に示す場合は、水素痕の少ない平滑な電析膜が得られた。図8の(d) (e)に示すように、膜厚が75nm以上の場合には、電析膜の表面に水素痕が残存している。図9の(a)～(d)は、図8の(a)～(d)に対応するSTM写真である。

【0018】[実験5] 電解液10の濃度を変化させて、当該電析膜表面を観測した。

[実験条件] 電析液10の濃度を1mol/L, 0.5mol/L, 0.1mol/L, 0.05mol/L, 0.01mol/Lとして測定した。電解液10のその他の条件は、実験2と同じとした。また、実験2と同様、パルス電位E<sub>high</sub>は-2500mVとし、パルス電位E<sub>low</sub>は-1000mVとした。また、印加時間T<sub>high</sub>は100μsとし、パルス電位印加時間比r=1とした。電析後の電析膜表面は、走査型電子顕微鏡(SE

M:日本電子株式会社, JSM-T100)により観察した。

[実験結果] 図10は、電析液10の濃度を変化させた場合の電析膜の表面状態の変遷を示すSEM写真である。図10の(a)～(c)に示す場合は、水素痕の少ない平滑な電析膜が得られた。図10の(d) (e)に示すように、濃度が0.05mol/L以下の場合には、電析膜の表面に水素痕が残存した。

【0019】以上の結果のデータ項目をまとめた。データ項目の順は、データ識別子, Ni濃度(mol/L), 膜厚(nm), E<sub>high</sub>(mV), E<sub>low</sub>(mV), T<sub>high</sub>(μs), T<sub>low</sub>(μs), r(=T<sub>low</sub>/T<sub>high</sub>), E<sub>high</sub>-E<sub>low</sub>(mV), T<sub>high</sub>/r(μs)である。

h, 0.5, 50, -2500, -1000, 100, 100, 1, -1500, 100  
 i, 1.0, 50, -2500, -1000, 100, 100, 1, -1500, 100  
 [水素痕が多いデータ]  
 j, 0.1, 50, -2500, -2500, 100, 100, 1, 0, 100  
 k, 0.1, 50, -2500, -1000, 10, 10, 1, -1500, 10  
 l, 0.1, 50, -2500, -1000, 100, 1000, 10, -1500, 10  
 m, 0.1, 75, -2500, -1000, 100, 100, 1, -1500, 100  
 n, 0.1, 100, -2500, -1000, 100, 100, 1, -1500, 100  
 o, 0.05, 50, -2500, -1000, 100, 100, 1, -1500, 100  
 p, 0.01, 50, -2500, -1000, 100, 100, 1, -1500, 100

上記データ a ~ p を図 1 1 ~ 図 1 7 のグラフにプロットした。

【0020】図 1 1 から判るように、 $E_{high} = -2500$  mV、 $E_{high} - E_{low} \leq -1000$  mV とするとと共に、 $T_{high} > 10 \mu s$ 、 $T_{low} > 0$  とするのが好ましい。図 1 2 から判るように、 $E_{high} = -2500$  mV、 $E_{high} - E_{low} \leq -1000$  mV とするとと共に、 $T_{low} / T_{high} < 10$ 、 $T_{low} > 0$  とするのが好ましい。図 1 3 から判るように、 $E_{high} = -2500$  mV、 $E_{high} - E_{low} \leq -1000$  mV とするとと共に、膜厚を 75 nm 未満とするのが好ましい。図 1 4 から判るように、 $E_{high} = -2500$  mV、 $E_{high} - E_{low} \leq -1000$  mV とするとと共に、前記元素の電解液中の濃度を 0.05 mol/L より大とするのが好ましい。図 1 5 から判るように、 $T_{high} > 10 \mu s$ 、 $T_{low} > 0$  とするとと共に、前記元素の電解液中の濃度を 0.05 mol/L より大とするのが好ましい。図 1 6 から判るように、 $T_{high} > 10 \mu s$ 、 $T_{low} > 0$  とするとと共に、 $T_{low} / T_{high} < 10$  とするのが好ましい。図 1 7 から判るように、 $T_{low} / T_{high} = r$  としたとき、 $E_{high} = -2500$  mV、 $E_{high} - E_{low} \leq -1000$  mV とするとと共に、 $T_{high} / r > 10$ 、 $T_{low} > 0$  とするのが好ましい。

### 【0021】

【発明の効果】この発明の電解による成膜方法によれば、ニッケル、鉄、コバルトなどの電荷移動律速元素の薄膜を水素痕なく製造することができる。また、低濃度溶液を使用することができるので、生産コストを低減できる。

### 【図面の簡単な説明】

【図 1】パルス波形図である。

【図 2】 $E_{high}$ 印加時間中のニッケルおよび水素の還元状態を示す説明図である。

【図 3】 $E_{low}$ 印加時間中の水素の還元状態を示す説明図である。

【図 4】この発明にかかる定電位パルス電解システムを示す構成図である。

【図 5】パルス電圧  $E_{low}$  を変化させた場合の電析膜の表面状態を示す SEM 写真である。

【図 6】印加時間  $T_{high}$  を変化させた場合の電析膜の表面状態を示す SEM 写真である。

\* 【図 7】パルス電位印加時間比  $r$  を変化させた場合の電析膜の表面状態を示す SEM 写真である。

【図 8】膜厚を変化させた場合の電析膜の表面状態を示す SEM 写真である。

【図 9】膜厚を変化させた場合の電析膜の表面状態の変遷を示す STM 写真である。

【図 10】電析液の濃度を変化させた場合の電析膜の表面状態の変遷を示す SEM 写真である。

【図 11】 $(E_{high} - E_{low})$  軸と  $T_{high}$  軸の座標上に 20 データをプロットしたグラフ図である。

【図 12】 $(E_{high} - E_{low})$  軸と  $r$  軸の座標上にデータをプロットしたグラフ図である。

【図 13】 $(E_{high} - E_{low})$  軸と膜厚軸の座標上にデータをプロットしたグラフ図である。

【図 14】 $(E_{high} - E_{low})$  軸と  $Ni$  濃度軸の座標上にデータをプロットしたグラフ図である。

【図 15】 $T_{high}$  軸と  $Ni$  濃度軸の座標上にデータをプロットしたグラフ図である。

【図 16】 $T_{high}$  軸と  $r$  軸の座標上にデータをプロットしたグラフ図である。

【図 17】 $(E_{high} - E_{low})$  軸と  $T_{high} / r$  軸の座標上にデータをプロットしたグラフ図である。

### 【符号の説明】

1	カソード電極
2	ニッケル
3	水素ガス
3 a, 3 b	気泡
1 0 0	定電位パルス電解システム
1 0	電解液
40 1 0 1	容器
1 0 2	アノード電極
1 0 3	参照電極
1 0 4	QCM
1 0 5	制御部
1 0 6	プリンタ
1 0 7	パルス発生器
1 0 8	ファンクションジェネレータ
1 0 9	ポテンシオスタット
1 1 0	記録部
* 50 1 1 1	電流プローブ

112

オシロスコープ

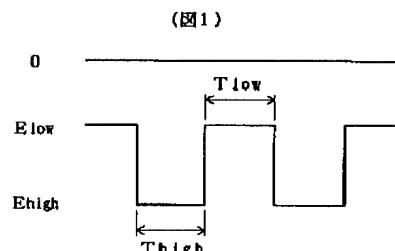
9

10

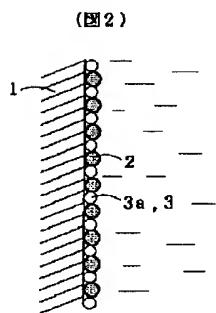
\* \* 113

プロッタ

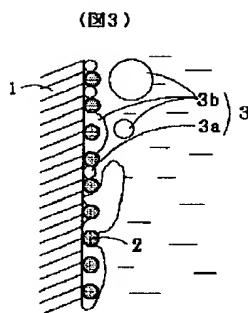
【図1】



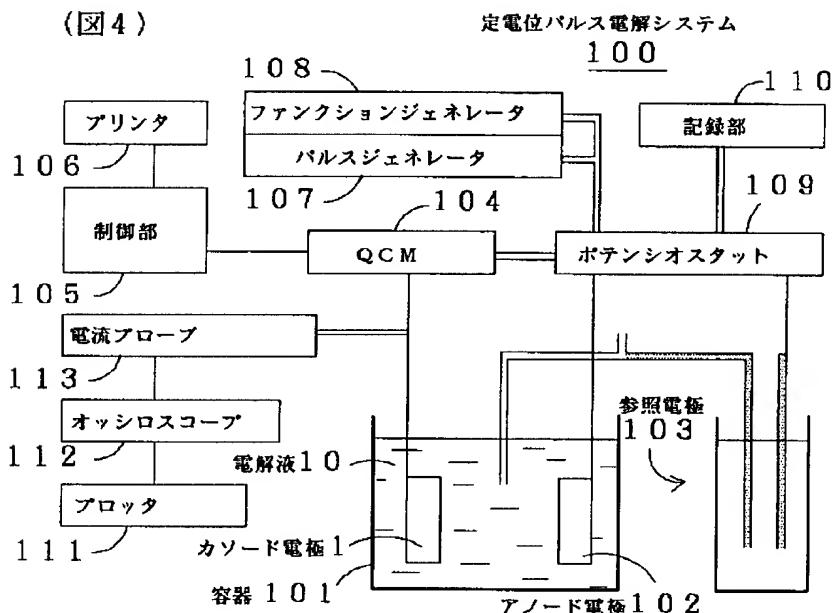
【図2】



【図3】

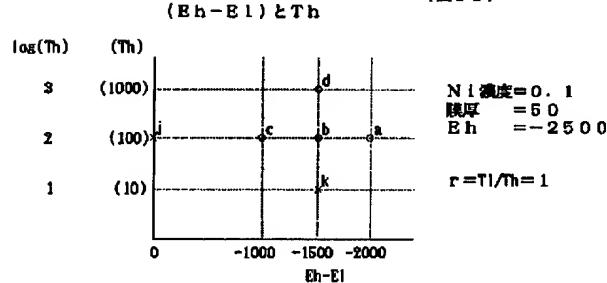
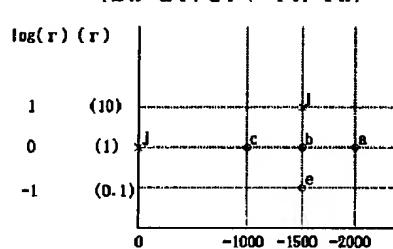


【図4】



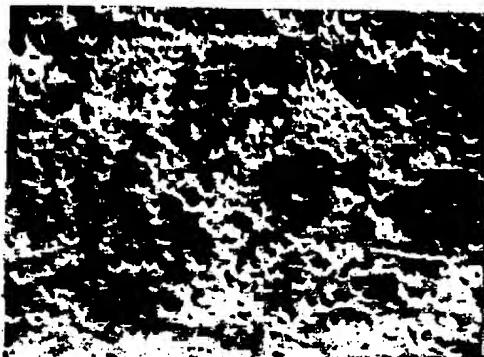
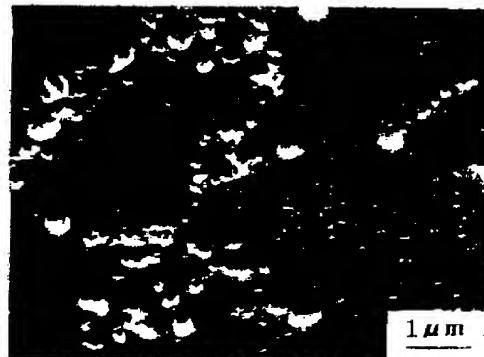
【図11】

(図11)

(E\_h - E\_l) と  $r (= T_l / T_h)$  (図12)

【図5】

(図5)

(a)  $E(\text{low}) = -500\text{mV}$ (b)  $E(\text{low}) = -1000\text{mV}$ (c)  $E(\text{low}) = -1500\text{mV}$ (d)  $E = -2500\text{mV}$   
(Direct electrolysis)

Pulse conditions	
$E_{\text{high}} = -2500\text{mV}$	
$r = T_{\text{low}}/T_{\text{high}} = 1$	
$T_{\text{high}} = 100\text{ } \mu\text{s}$	
$[Ni^{2+}] = 0.1\text{mol/L}$	
Thickness = 50nm	

【図6】

(図6)

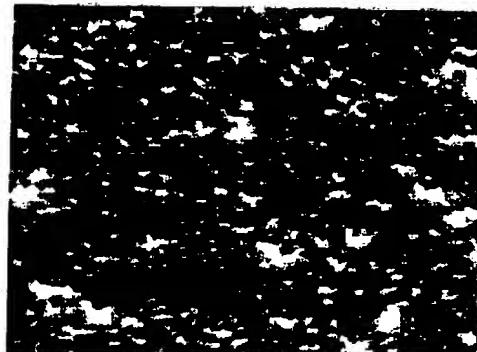
(a)



T=10 μs

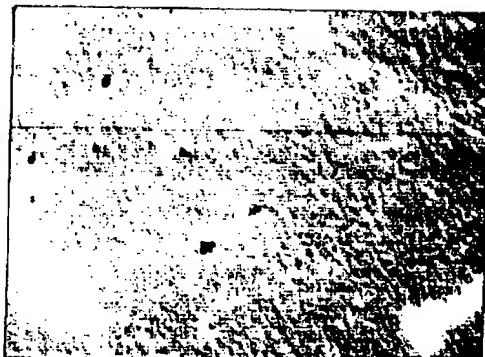
(b)

Pulse conditions	
$E_{high}$	= -2500mV
$E_{low}$	= -1000mV
$r = T_{low}/T_{high}$	= 1
$[Ni^{2+}]$	= 0.1mol/L
Thickness	= 50nm



T=100 μs

(c)

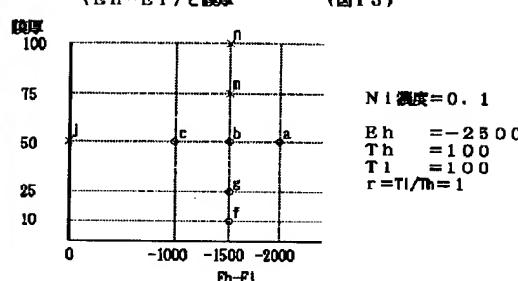


T=1000 μs

【図13】

(Eh-E1)と膜厚

(図13)



$Ni$ 濃度 = 0, 1  
 $E_h = -2500$   
 $T_h = 100$   
 $T_1 = 100$   
 $r = T_1/T_h = 1$

【図7】

(図7)

(a)



r=0.1

(b)



Pulse conditions	
$E_{high}$	= -2500mV
$E_{low}$	= -1000mV
$T_{high}$	= 100 $\mu$ s
$[Ni^{2+}]$	= 0.1mol/l
Thickness	= 50nm

r=1

(c)

1  $\mu$ m

r=10

【図8】

(図8)

(a)



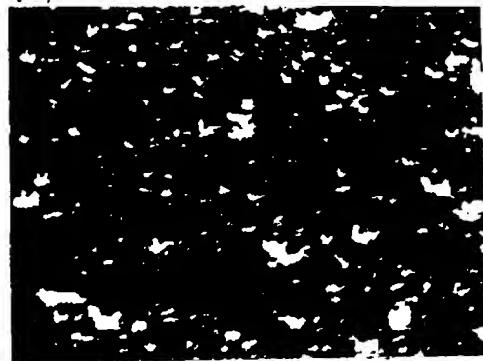
(b)

10nm



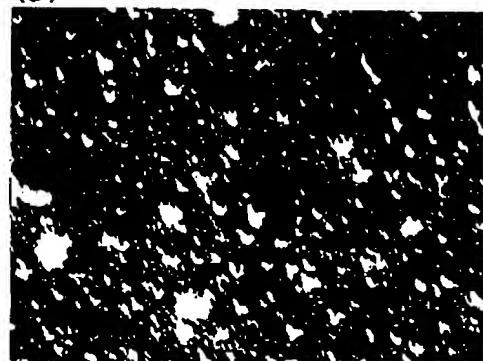
(c)

25nm



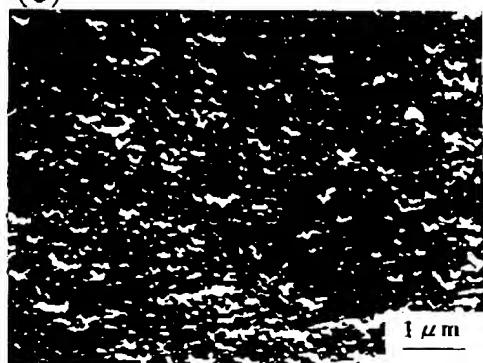
50nm

(d)



(e)

75nm



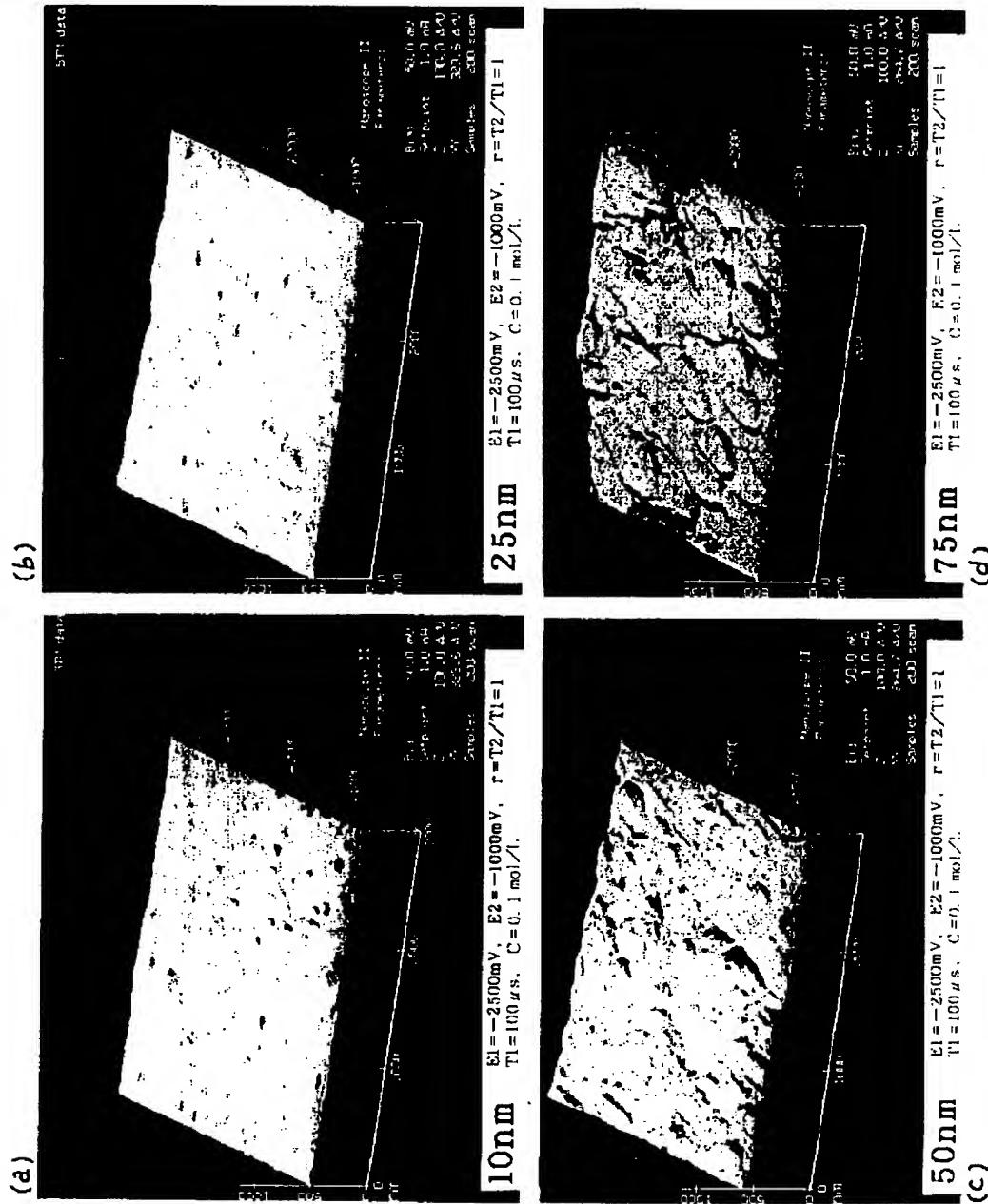
100nm

## Pulse conditions

$E_{high} = -2500mV$   
 $E_{low} = -1000mV$   
 $r = T_{low}/T_{high} = 1$   
 $T_{high} = 100 \mu s$   
 $[Ni^{2+}] = 0.1mol/l$

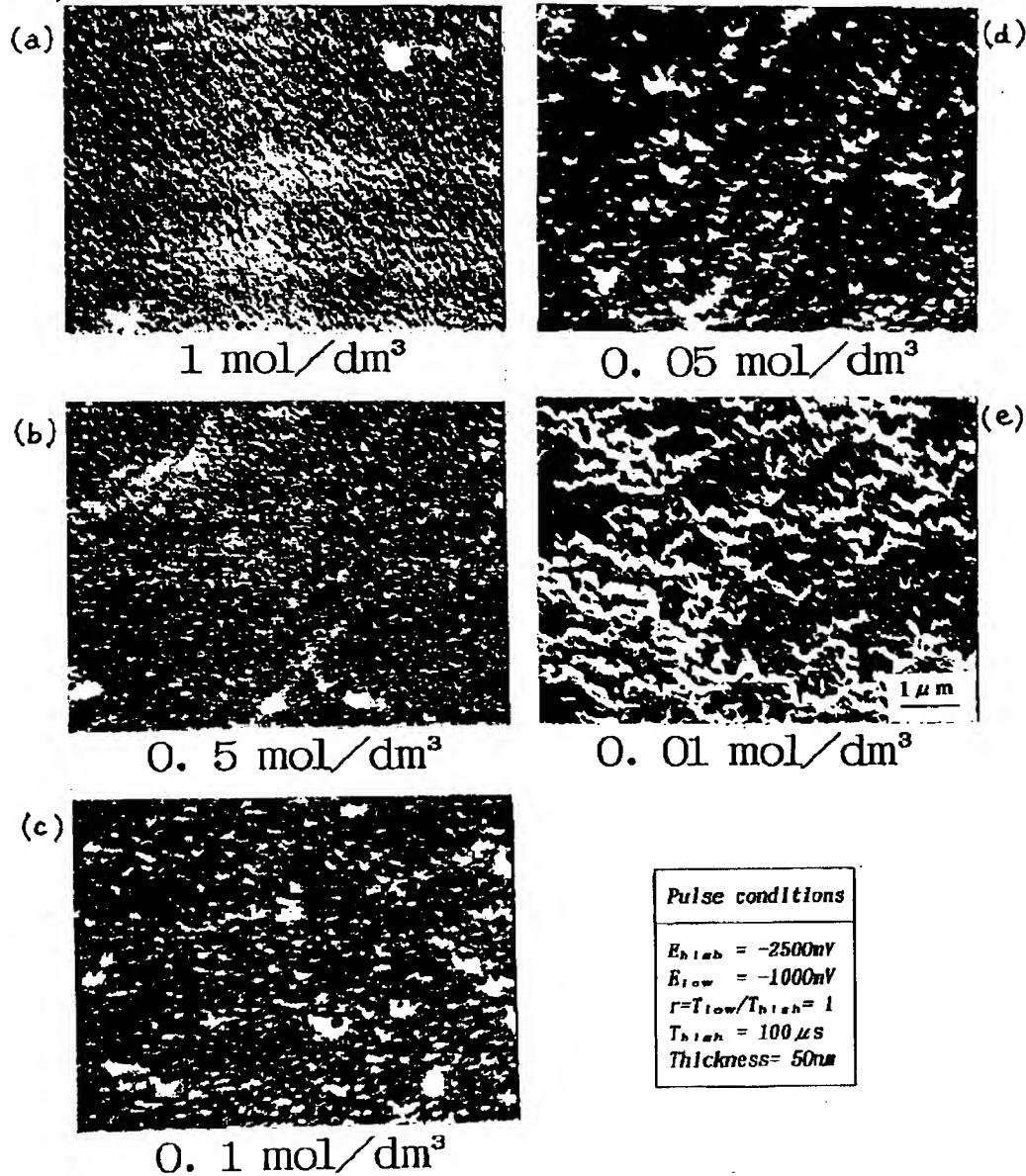
【図9】

(図9)

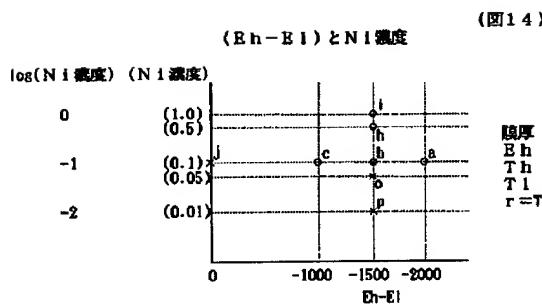


【図10】

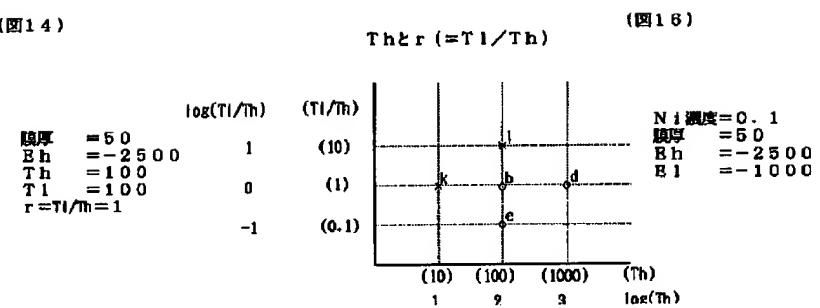
(図10)



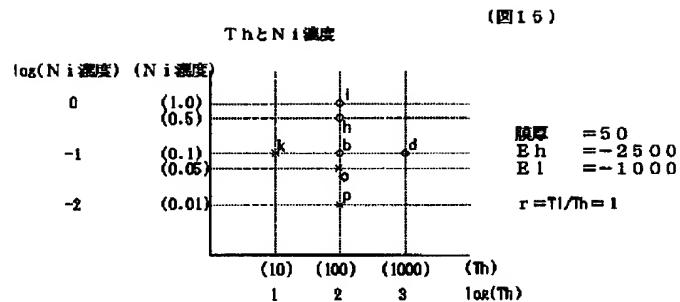
【図14】



【図16】



【図15】



【図17】

